

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/104335 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09B 62/44**,
62/515, 62/477

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/06027

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juni 2003 (10.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 25 859.7 11. Juni 2002 (11.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO.**
DEUTSCHLAND KG [DE/DE]; Industriepark Höchst,
Gebäude B 598, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWAIGER, Gün-**
ther [DE/DE]; Johannesallee 41, 65929 Frankfurt am Main
(DE). **RUSS, Werner** [DE/DE]; Bad-Weilbach-Strasse 9,
65439 Flörsheim-Wicker (DE). **MEIER, Stefan** [DE/DE];
Geisenheimer Strasse 88, 60529 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

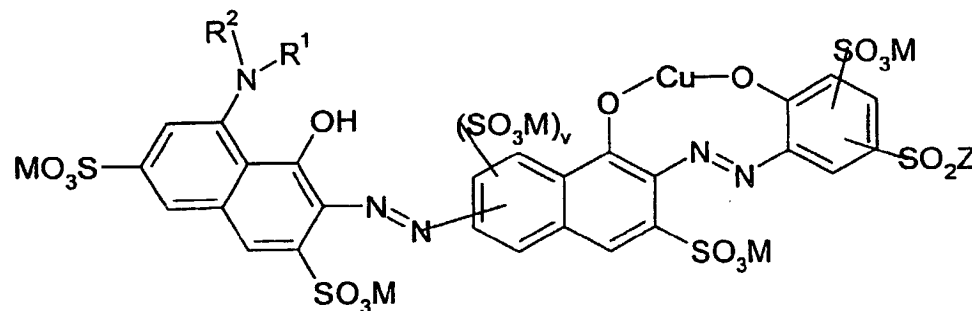
- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL APPLICATION -with- Search Report DYS 2002/D-509 (5579 * 336)

(54) Title: WATER-SOLUBLE FIBRE-REACTIVE DISAZO DYES, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE FASERREAKTIVE DISAZOFARBSTOFFE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG



(1),n

(57) Abstract: The invention relates to dyes of general formula (1), in which R¹, R², M, Z, v and x are defined as cited in claim 1, to the production of the same and to the use of said dyes for colouring or printing material containing hydroxy and/or carbonamide groups, preferably fibrous material.

(57) Zusammenfassung: Farbstoffe der allgemeinen Formel (1), worin R¹, R², M, Z, v und x die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, ihre Herstellung und ihre Verwendung zum Färben oder Bedrucken von hydroxy und/oder Carbonamidgruppen-haltigem Material, vorzugsweise Fasermaterial.

WO 03/104335 A1

Wasserlösliche faserreaktive Disazofarbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

BESCHREIBUNG

5

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Kupferkomplex-Disazofarbstoffe.

10

Kupferkomplexe faserreaktiver Disazoverbindungen enthaltend eine oder mehrere faserreaktive Gruppe sind beispielsweise aus DAS 1 544 541, DAS 1 644 155, EP 668 328, DE 32 02 120, EP 085 378, EP 040 806, EP 085 378, EP 203 505, DE 3941620, DE 4039866, EP 281898, EP 395951 bekannt. Diese besitzen jedoch gewisse anwendungs-technische Mängel, wie beispielsweise eine zu große Abhängigkeit der Farbausbeute von wechselnden Färbeparametern im Färbeprozess, oder einen ungenügenden oder ungleichen Farbaufbau auf Baumwolle, wobei sich ein guter Farbaufbau aus der Fähigkeit eines Farbstoffes ergibt, bei Anwendung erhöhter Farbstoffkonzentrationen im Färbebad die entsprechend farbstärkere Färbung zu liefern. Des weiteren zeigen diese Farbstoffe nur unbefriedigende Fixierausbeuten d. h. derjenigen Anteil an Farbstoff der auf der zu färbenden Ware dauerhaft fixiert ist, ist zu gering, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, sowie unbefriedigende Wasch- und Lichtechnheiten.

20

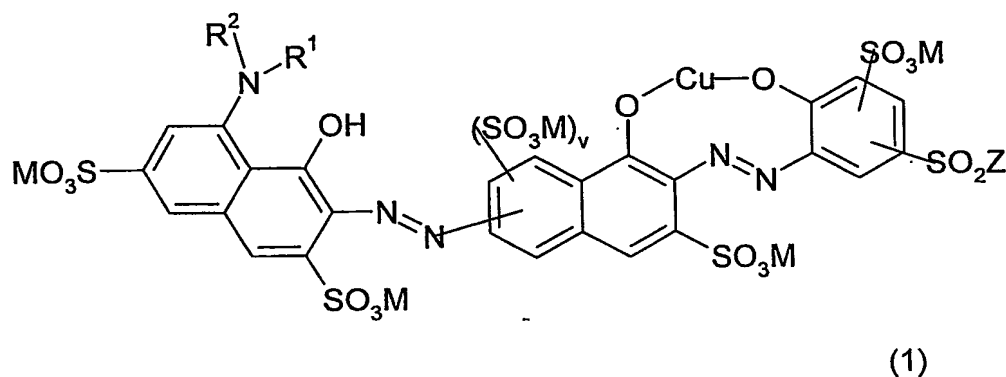
Es ist jedoch aus ökologischen und ökonomischen Gründen wichtig Farbstoffe bereitzustellen, die besonders hohe Fixierausbeuten haben, um den Anteil an nicht fixiertem Farbstoff im Färbereiabwasser möglichst gering zu halten. Auch sollten Farbstoffe möglichst unabhängig von wechselnden Färbeparametern, wie z.B. Färbetemperatur im Färbeprozess, stets gleichmäßig farbstarke Färbungen liefern. Ferner werden heutzutage größere Anforderungen an die Waschechtheit gestellt.

30

Mit der vorliegenden Erfindung wurde nunmehr gefunden, dass Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) überraschenderweise deutlich bessere Waschechtheiten und Lichtechnheiten bei sehr gutem Aufbauvermögen liefern. Diese Farbstoffe haben

zudem höhere Fixierausbeuten und eine deutlich geringere Parameterabhängigkeit beim Färben. Sie lassen sich daher auch besser mit anderen Farbstoffen, die bei deutlich niedrigeren Temperaturen fixieren, kombinieren.

5 Die Erfindung betrifft somit Farbstoffe der allgemeinen Formel (1):



worin

M für Wasserstoff, Alkali, Ammonium oder für das Äquivalent eines Erdalkali Ions steht,

v für 0 oder 1 und

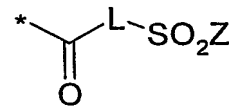
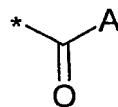
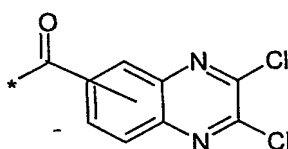
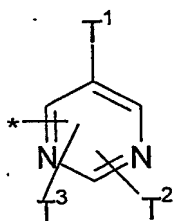
Z für $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}^1$ steht,

worin

Z¹ Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist und

R¹ für Wasserstoff, oder C₁-C₄-Alkyl steht;

R² für eine Gruppierung der allgemeinen Formeln (2), (3), (4), oder (5) steht.



20

worin

T¹ Wasserstoff, Methyl, Fluor oder Chlor ist,

T² Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist wobei für T² und T¹ nicht gleichzeitig Wasserstoff steht;

25 T³ Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist;

A C₁ bis C₄-Alkyl, welches mit bis zu zwei Substituenten aus der Reihe Chloro, Bromo, Hydroxy, oder Carboxy substituiert sein kann, C₂ bis C₄ Alkenyl welches mit bis zu zwei Substituenten aus der Reihe Chloro, Bromo, Hydroxy, substituiert sein kann oder Phenyl ist,

L Phenylen oder Naphthylen ist, welches mit bis zu zwei Substituenten aus der Reihe Chloro, Bromo, Hydroxy, C₁ bis C₄-Alkyl insbesondere Methyl, Ethyl, Sulfo, Cyano substituiert sein kann, oder aber ist ein C₂ bis C₆ Alkyl;

Z für -CH=CH₂, -CH₂CH₂Z¹ steht,

worin

Z¹ Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist .

Für Substituenten A und R¹ stehende (C₁-C₄)-Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und bedeuten insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl. Bevorzugt sind Methyl und Ethyl.

Für Substituenten A stehende substituierte C₁ bis C₄ Alkylgruppen sind

insbesondere Carboxyethyl, Carboxypropyl, 1,2-Dibromomethyl oder Chlormethyl.

Für Substituenten A stehende substituierte Alkenylreste sind bevorzugt 2-Bromethenyl, oder 2-Chloroethenyl.

Für R² stehende Reste der allgemeinen Formel (2) sind beispielsweise bevorzugt:

2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 4,6-Difluor-pyrimidin-2-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4,6-difluor-pyrimidin-2-yl, 4,5-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4-fluor-pyrimidin-6-yl, 2,4,5-Trichlor-pyrimidin-6-yl, 4,5-Dichlor-pyrimidin-6-yl, 2,4-Dichlor-pyrimidin-6-yl, 4-Fluor-pyrimidin-6-yl, 4-Chlor-pyrimidin-6-yl.

Besonders bevorzugt steht R² für 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl.

Ein für R² stehender Rest der allgemeinen Formel (3) ist beispielsweise bevorzugt 2,3-Dichlorochinoxalin-6-carbonyl.

Für R^2 stehende Reste der allgemeinen Formel (4) sind beispielsweise bevorzugt Acetyl-, n-Propionyl-, n-Butyryl; besonders bevorzugt bedeutet R^2 Acetyl.

- 5 Für R^2 stehende Reste der allgemeinen Formel (5) sind beispielsweise bevorzugt 3-Chloroethylsulfonylbenzoyl oder 2-Chloroethylsulfonylpropionyl.

10 Sowohl in den obigen allgemeinen Formeln als auch in den nachfolgend angegebenen allgemeinen Formeln können die einzelnen Formelglieder, sowohl verschiedener als auch gleicher Bezeichnung innerhalb einer allgemeinen Formel, im Rahmen ihrer Bedeutung zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen haben.

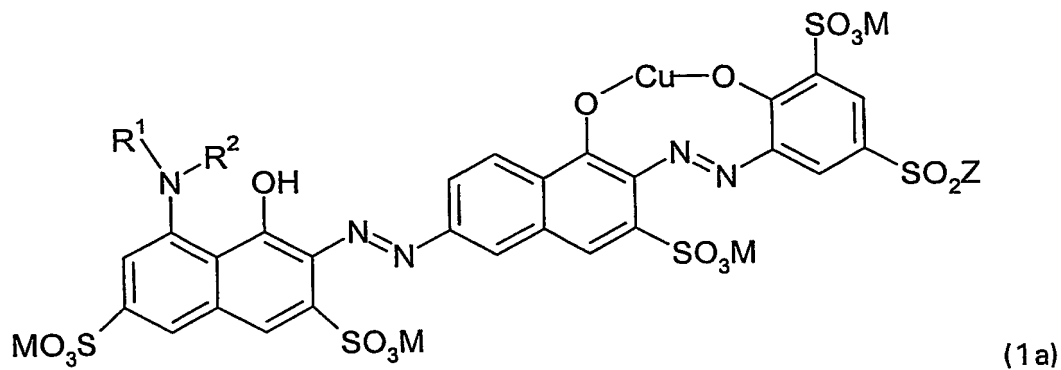
- 15 Die Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) können innerhalb der Bedeutung von Z unterschiedliche faserreaktive Gruppen $-SO_2Z$ besitzen. Alkalisch eliminierbare Substituenten Z^1 , die in β -Stellung der Ethylgruppe von Z stehen, sind beispielsweise Halogenatome, wie Chlor und Brom, Estergruppen organischer Carbon- und Sulfonsäuren, wie Alkylcarbonsäuren, ggf. substituierter Benzolcarbonsäuren und ggf. substituierter Benzolsulfonsäuren, wie die Gruppen
- 20 Alkanoyloxy von 2 bis 5 C-Atomen, hiervon insbesondere Acetyloxy, Benzoyloxy, Sulfobenzoyloxy, Phenylsulfonyloxy und Toluylsulfonyloxy, des weiteren saure Estergruppen anorganischer Säuren, wie der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Thioschwefelsäure (Phosphato-, Sulfato- und Thiosulfatogruppen), ebenso Dialkylaminogruppen mit Alkylgruppen von jeweils 1
- 25 bis 4 C-Atomen, wie Dimethylamino und Diethylamino.

Insbesondere können die faserreaktiven Gruppen $-SO_2Z$ zum einen Vinylsulfonylgruppen und zum anderen Gruppen $-CH_2CH_2Z^1$, bevorzugt β -Thiosulfatoethyl und insbesondere β -Sulfato-ethylsulfonyl-Gruppen, bedeuten.

- 30 Die Gruppen "Sulfo", "Carboxy" schließen sowohl deren Säureform als auch deren Salzform ein. Demgemäß bedeuten Sulfogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel $-SO_3M$, Carboxygruppen Gruppen entsprechend der

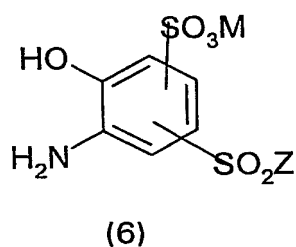
allgemeinen Formel $-COOM$, in welchen M die obengenannte Bedeutung besitzt.

Von den Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1) sind diejenigen bevorzugt, die der allgemeinen Formel (1a) entsprechen.

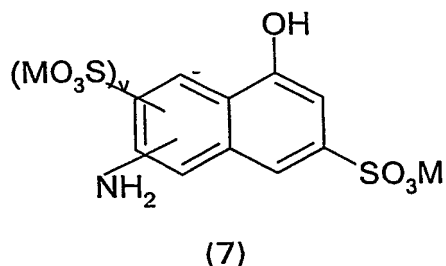


wobei M, R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben.

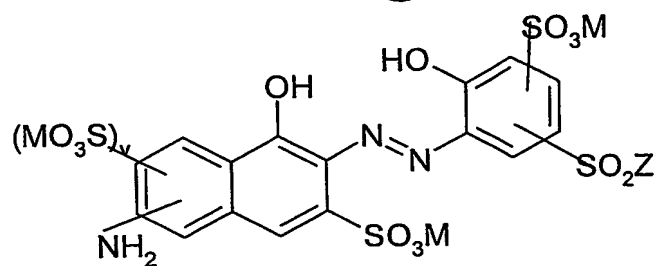
Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) können beispielsweise hergestellt werden durch Diazotierung eines substituierten aromatischen Amins der allgemeinen Formel (6)



und Kupplung auf ein substituiertes Amino-Naphthol der allgemeinen Formel (7)



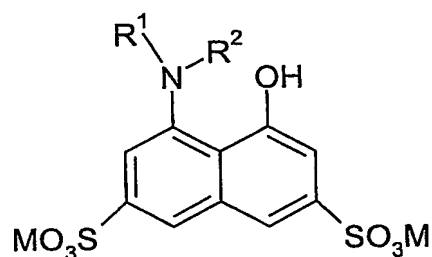
und anschließender Diazotierung des resultierenden Amino-Monoazofarbstoffes der allgemeinen Formel (8)



(8)

und Kupplung bei einem pH von 6 bis 9, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Dispersionsmittels, auf die endständige Kupplungskomponente der allgemeinen

5 Formel (9)



(9)

gefolgt von einer anschließenden Kupferungsreaktion mit Kupfersulfat-Pentahydrat.

- 10 Diazotierbare Amine mit komplexierenden Resten der allgemeinen Formel (6) sind beispielsweise 3-Amino-4-hydroxy-5-sulfophenyl-β-sulfatoethylsulfon, oder 3-Amino-4-hydroxy-5-sulfophenyl-vinylsulfon.

- Verbindungen der allgemeinen Formel (7) sind beispielsweise 2-Amino-5-hydroxy-
 15 naphthalin-7-sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-1,7-disulfonsäure und 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure.

- Verbindungen der allgemeinen Formel (8) und (9) sind beispielsweise bekannt aus
 20 EP 0 085 378, EP 0 084 849 und können nach gängigen Verfahren hergestellt werden.

- Die Abscheidung und Isolierung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) aus den wäßrigen Syntheselösungen kann nach allgemein
 25 bekannten Methoden für wasserlösliche Verbindungen erfolgen, so beispielsweise

durch Ausfällen aus dem Reaktionsmedium mittels eines Elektrolyten, wie beispielsweise Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, oder durch Eindampfen der Reaktionslösung selbst, beispielsweise durch Sprühtrocknung. Falls die letztgenannte Art der Isolierung gewählt wird, empfiehlt es sich vielfach, vor dem

5 Eindampfen eventuell in den Lösungen vorhandene Sulfatmengen durch Fällung als Calciumsulfat und Abtrennung mittels Filtration zu entfernen.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können als Präparation in fester oder in flüssiger (gelöster) Form vorliegen. In fester Form enthalten sie im allgemeinen die bei

10 wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat, und können zusätzlich die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wässriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumborat, Natriumhydrogencarbonat,

15 Natriumdihydrogenphosphat, Natriumtricitrat und Dinatriumhydrogenphosphat, geringe Mengen an Sikkativen oder, falls sie in flüssiger, wässriger Lösung (einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, Substanzen, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise schimmelverhütende Mittel.

20

Im allgemeinen liegen die erfindungsgemäßen Farbstoffe als Farbstoffpulver mit einem Gehalt von 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoffpulver bzw. die Präparation, an einem Elektrolytsalz, das auch als Stellmittel bezeichnet wird, vor. Diese Farbstoffpulver können zudem die erwähnten Puffersubstanzen in einer

25 Gesamtmenge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoffpulver enthalten. Sofern die erfindungsgemäßen Farbstoffe in wässriger Lösung vorliegen, beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wässrigen Lösungen bis zu etwa 50 Gew.-%, wie beispielsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%, wobei der Elektrolytsalzgehalt in diesen wässrigen Lösungen bevorzugt unterhalb 10 Gew.-%, bezogen auf die wässrige

30 Lösung, beträgt; die wässrigen Lösungen (Flüssigpräparationen) können die erwähnten Puffersubstanzen in der Regel in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe besitzen wertvolle anwendungstechnische Eigenschaften. Sie werden zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, beispielsweise in Form von Flächengebilden, wie Papier und Leder oder von Folien, wie beispielsweise aus Polyamid, oder in der Masse, wie beispielsweise von Polyamid und Polyurethan, insbesondere aber von diesen Materialien in Faserform verwendet. Auch können die bei der Synthese der Azoverbindungen anfallenden Lösungen der erfindungsgemäßen Farbstoffe, gegebenenfalls nach Zusatz einer Puffersubstanz, gegebenenfalls auch nach Konzentrieren oder Verdünnen, direkt als Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zugeführt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffe zum Färben oder Bedrucken dieser Materialien bzw. Verfahren zum Färben oder Bedrucken solcher Materialien in an und für sich üblichen Verfahrensweisen, bei welchen man erfindungsgemäße Farbstoffe als Farbmittel einsetzt. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Geweben oder Garnen, wie in Form von Strängen oder Wickelkörpern.

Hydroxygruppenhaltige Materialien sind solche natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide.

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form von Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe lassen sich auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche,

insbesondere nach den für faserreaktive Farbstoffe bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren.

5 So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren aus langer Flotte unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen mit sehr guten Waschechtheiten. Man färbt bevorzugt in wäßrigem Bad bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei einer Temperatur bis zu 130°C unter Druck, und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen
10 Färbereihilfsmitteln. Man kann dabei so vorgehen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbetemperatur erwärmt und den Färbeprozess bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen der Farbstoffe beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade gegebenenfalls auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur
15 zugesetzt werden.

Nach dem Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten und ein sehr guter Farbaufbau erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zu etwa 60°C, durch
20 Dämpfen oder mit Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.

Ebenfalls nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, die einphasig - beispielsweise durch Bedrucken mit einer Natriumbicarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Dämpfen bei
25 100 bis 103°C, - oder zweiphasig - beispielsweise durch Bedrucken mit neutraler oder schwach saurer Druckfarbe und anschließendem Fixieren entweder durch Hindurchführen durch ein heißes elektrolythaltiges alkalisches Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte und anschließendem Verweilen oder Dämpfen oder Behandlung mit Trockenhitze des alkalisch
30 überklotzten Materials, - durchgeführt werden können, erhält man farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur wenig abhängig.

Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 200°C. Neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C kann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden.

5

Die säurebindenden und die Fixierung der erfindungsgemäßen Farbstoffe auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und ebenfalls Erdalkalimetalle von anorganischen oder organischen Säuren oder Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen.

- 10 Insbesondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat,
- 15 Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Wasserglas oder Trinatriumphosphat.

20

Die Cellulosefärbungen zeigen nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von nicht fixierten Farbstoffanteilen sehr gute Farbstoffeigenschaften und liefern nach den in der Technik üblichen Anwendungs- und Fixiermethoden für

faserreaktive Farbstoffe auf den in der Beschreibung genannten Materialien, wie Cellulosefasermaterialien, insbesondere Baumwolle und Viskose, farbstarke dunkelblaue Färbungen und Drucke mit sehr guten Echtheitseigenschaften, von denen vor allem die sehr guten Wasch-, Licht-, Alkali-, Säure-, Wasser-,

25 Meerwasser-, Schweiß- und Reibechtheiten hervorgehoben werden können. Die Färbungen zeichnen sich weiterhin durch ihren hohen Fixiergrad und guten Aufbau auf den Cellulosematerialien aus. Besonders vorteilhaft ist die gute Waschechtheit der Färbungen, der hohe Fixierwert sowie die geringe Temperaturabhängigkeit gegenüber dem Stand der Technik.

30

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Farbstoffe auch für das faserreaktive Färben von Wolle Verwendung finden. Auch lässt sich filzfrei oder filzarm ausgerüstete Wolle (vgl. bspw. H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3. Auflage (1972), S. 295-299, insbesondere die Ausrüstung nach dem sogenannten

Hercosett-Verfahren (S. 298); J. Soc. Dyers and Coloirists 1972, 93-99, und 1975, 33-44) mit sehr guten Echtheitseigenschaften färben.

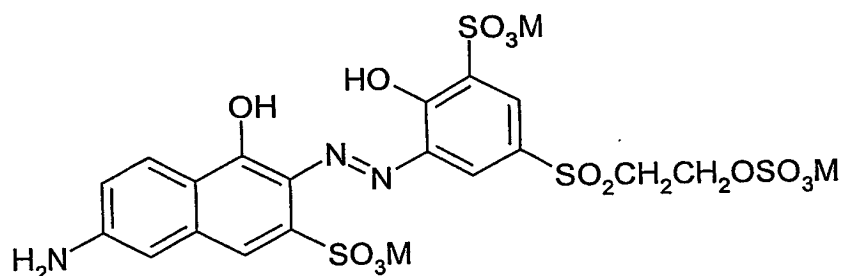
Das Verfahren des Färbens auf Wolle erfolgt hierbei in üblicher und bekannter
5 Färbeweise aus saurem Milieu. So kann man beispielsweise dem Färbebad
Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder
Natriumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Um eine
brauchbare Egalität der Färbung zu erreichen, empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen
Egalisierhilfsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von
10 Cyanurchlorid mit der 3-fach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure
und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines
Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. So werden
beispielsweise die erfindungsgemäßen Farbstoffe bevorzugt zunächst aus saurem
Färbebad mit einem pH von etwa 3,5 bis 5,5 unter Kontrolle des pH-Wertes dem
15 Ausziehprozess unterworfen und der pH-Wert sodann, gegen Ende der Färbezeit, in
den neutralen und gegebenenfalls schwach alkalischen Bereich bis zu einem pH-
Wert von 8,5 angehoben, um besonders zur Erzielung von hohen Farbtiefen die volle
reaktive Bindung zwischen den erfindungsgemäßen Farbstoffen und der Faser
herbeizuführen. Gleichzeitig wird der nicht reaktiv gebundene Farbstoffanteil
20 abgelöst.

Die hier beschriebene Verfahrensweise gilt auch zur Herstellung von Färbungen auf
Fasermaterialien aus anderen natürlichen Polyamiden oder aus synthetischen
Polyamiden und Polyurethanen. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer
25 Temperatur von etwa 40°C in das Bad eingebracht, dort einige Zeit darin bewegt,
das Färbebad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise schwach
essigsäuren, pH-Wert nachgestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur
zwischen 60 und 98°C durchgeführt. Die Färbungen können aber auch bei
Siedetemperatur oder in geschlossenen Färbeapparaturen bei Temperaturen bis zu
30 106°C ausgeführt werden. Da die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen
Farbstoffe sehr gut ist, lassen sie sich auch mit Vorteil bei üblichen kontinuierlichen
Färbeverfahren einsetzen. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe liefern auf den
genannten Materialien tiefblaue Färbungen.

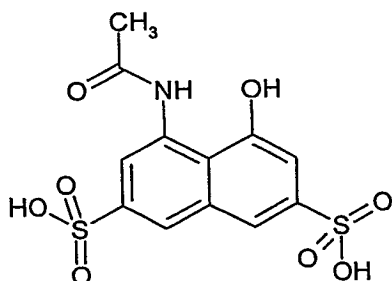
Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind teilweise in Form der freien Säuren angegeben; im allgemeinen werden sie in Form ihrer Salze, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsalze, hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet. Ebenso können die in den nachfolgenden Beispielen, insbesondere Tabellenbeispielen, in Form der freien Säure genannten Ausgangsverbindungen als solche oder in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

Beispiel 1

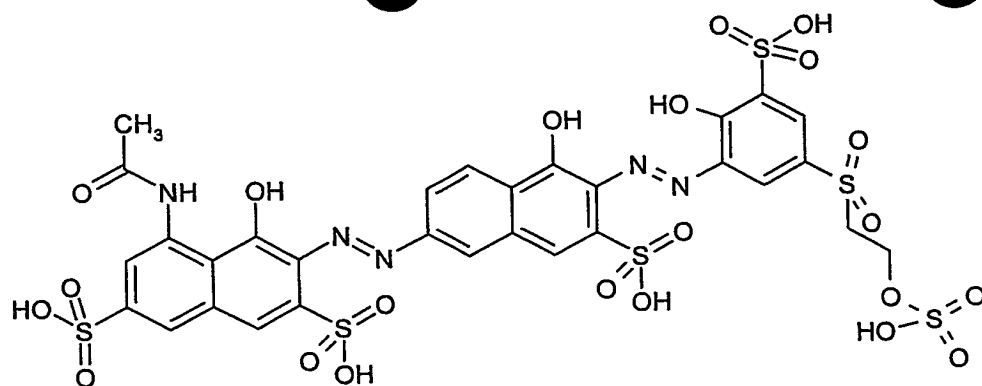
377 Teile 4-β-Sulfatoethylsulfonyl- 2-amino-phenol-6-sulfosäure werden mit Natriumnitrit diazotiert und bei pH 6-7 auf 239 Teile 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure gekuppelt. Diese Monoazoverbindung



wird diazotiert und auf 361 Teile N-Acetamino-3,6-disulfo-8-hydroxy-naphthalin

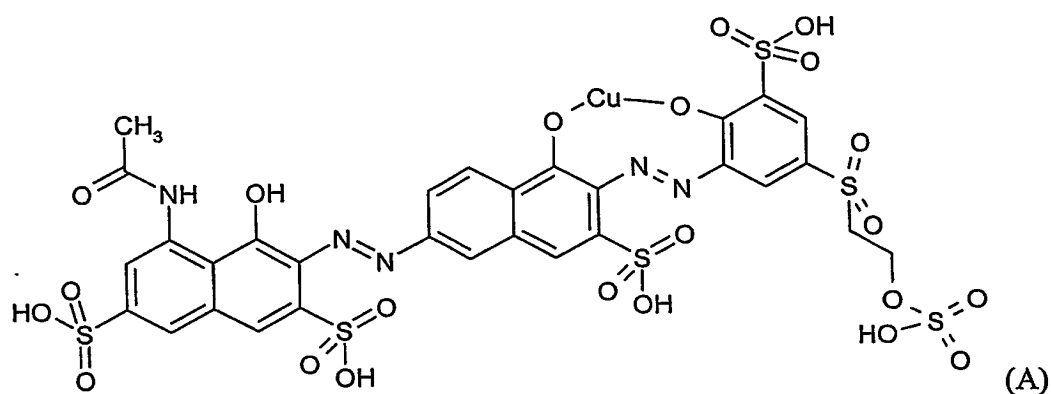


gekuppelt. Der dabei erhaltene Bisazofarbstoff



wird anschließend mit 245 Teilen Kupfersulfat-Pentahydrat metallisiert.
Der erhaltene blaue Farbstoff, welcher der Formel A

5



(λ max. =587 nm)

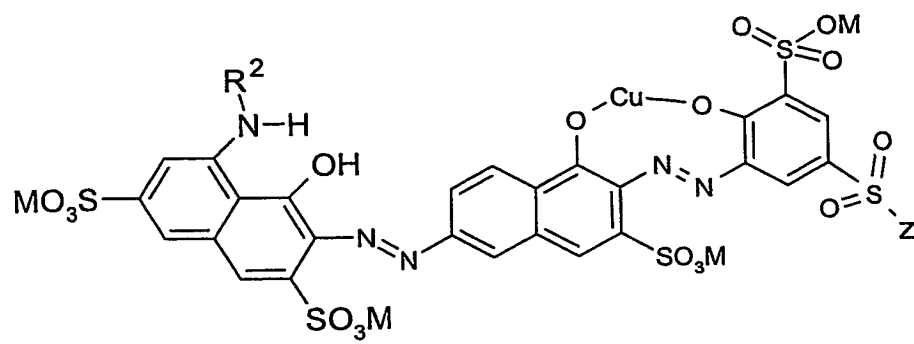
10

entspricht, wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, abfiltriert und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Er ergibt auf Baumwolle farbstarke dunkelblaue Färbungen und Drucke, mit sehr guten Echtheiten, von denen insbesondere die Licht-, Wasch-, Wasser- und Schweißechtheiten sowie die Chlorbadewasser-, Lösemittel-, Reib- und

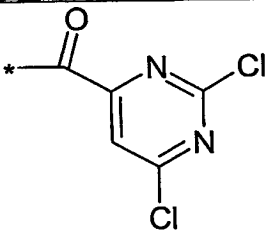
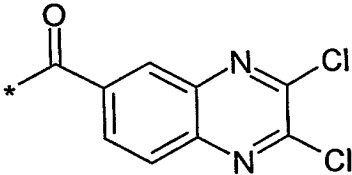
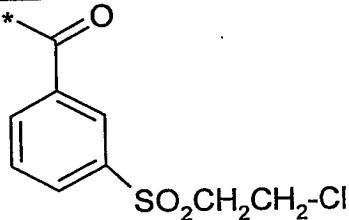
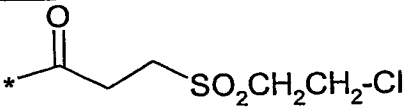
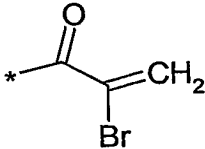
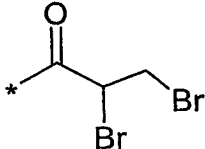
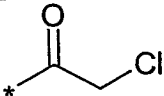
15 Bügelechteit hervorgehoben werden können.

Die nachfolgenden Tabellenbeispiele beschreiben weitere erfindungsgemäße Farbstoffe der allgemeinen Formel (I-A). Die Farbstoffe liefern nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, tiefblaue

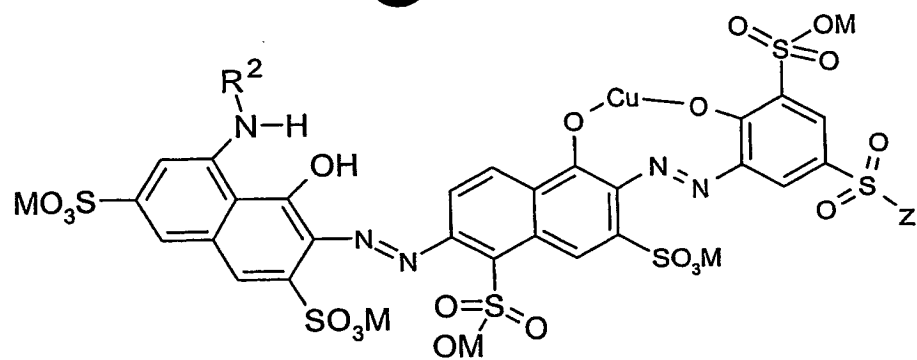
20 Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten.



Beispiel	R ²	Z
2	-H	-CH ₂ CH ₂ -OSO ₃ M
3		dito
4		dito
5		dito
6		dito
7		dito

Beispiel	R ²	Z
8		dito
9		-CH ₂ CH ₂ -OSO ₃ M
10		dito
11		dito
12		dito
13		dito
14		dito

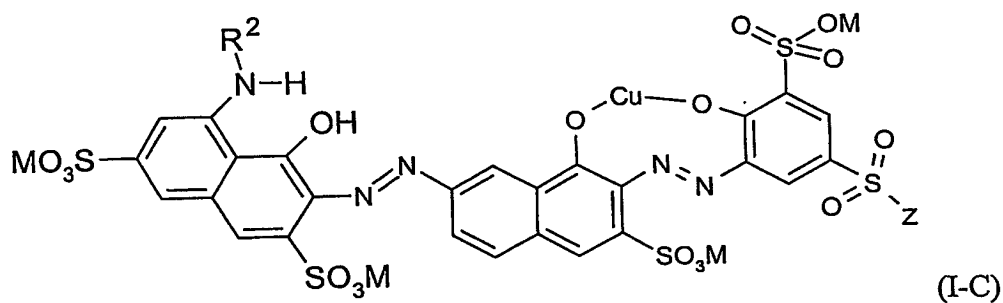
Gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren sind ebenfalls nachstehend genannte Verbindungen der allgemeinen Formel (I-B) erhältlich. Sie liefern nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, scharlachrote bis braunrote Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten.



Beispiel	R ²	Z
16		-CH=CH ₂
17		-CH ₂ CH ₂ -OSO ₃ H
18		dito
19		-CH ₂ CH ₂ -SSO ₃ H
20		-CH=CH ₂

- 5 Gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren sind ebenfalls nachstehend genannte Verbindungen der allgemeinen Formel (I-C) erhältlich. Sie liefern nach

den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, scharlachrote bis braunrote Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten

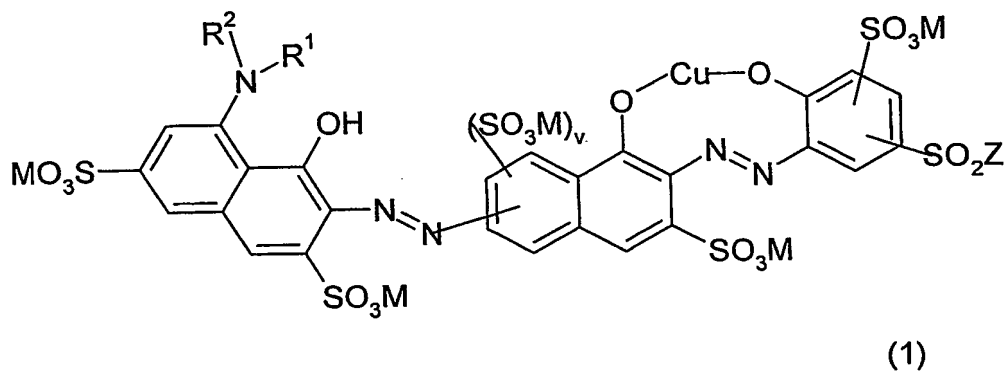


5

Beispiel	R ²	Z
21		-CH ₂ CH ₂ -OSO ₃ H
22		dito
23		dito
24		dito

Patentansprüche:

1. Farbstoffe der allgemeinen Formel (1):



worin

M für Wasserstoff, Alkali, Ammonium oder für das Äquivalent eines Erdalkali Ions steht,

10 v für 0 oder 1 und

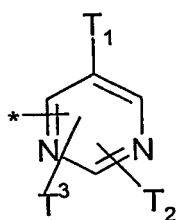
Z für $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}^1$ steht,

worin

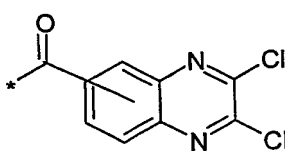
Z^1 Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist und

R^1 für Wasserstoff, oder C_1 - C_4 -Alkyl steht;

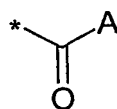
15 R^2 für eine Gruppierung der allgemeinen Formeln (2), (3), (4), oder (5) steht.



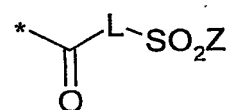
(2)



(3)



(4)



(5)

20 worin

T^1 Wasserstoff, Methyl, Fluor oder Chlor ist,

T^2 Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist wobei für T^2 und T^1 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind;

T^3 Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist;

25

- A C₁ bis C₄-Alkyl, welches mit bis zu zwei Substituenten aus der Reihe Chloro, Bromo, Hydroxy, oder Carboxy substituiert sein kann, C₂ bis C₄ Alkenyl, welches mit bis zu zwei Substituenten aus der Reihe Chloro, Bromo, Hydroxy, substituiert sein kann oder Phenyl ist,

5

- L ist Phenylen oder Naphthylen, welches mit bis zu zwei Substituenten aus der Reihe Chloro, Bromo, Hydroxy, C₁ bis C₄-Alkyl insbesondere Methyl, Ethyl, Sulfo, Cyano substituiert sein kann, oder aber ein C₂ bis C₆ Alkyl;

- 10 Z für -CH=CH₂, -CH₂CH₂Z¹ steht,
worin
Z¹ Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist.

15

2. Farbstoffe nach Anspruch 1 worin R² eine Gruppierung der allgemeinen Formel (4) entspricht.

3. Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 worin v für 0 steht .

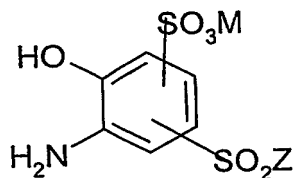
20

4. Farbstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 worin die SO₂Z-Gruppe in meta-Stellung zur Azogruppe steht.

5. Farbstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, worin R² für einen CH₃CO- Rest steht.

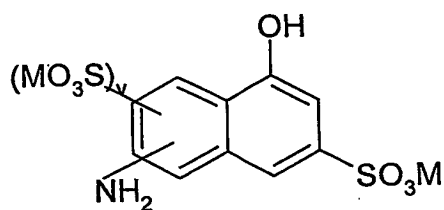
25

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1 durch Diazotierung eines substituierten aromatischen Amins der allgemeinen Formel (6)



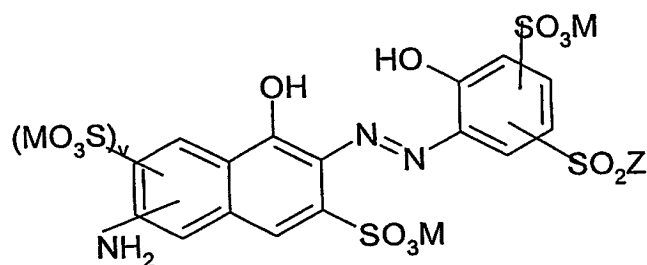
(6)

und Kupplung auf ein substituiertes Amino-Naphthol der allgemeinen Formel (7)



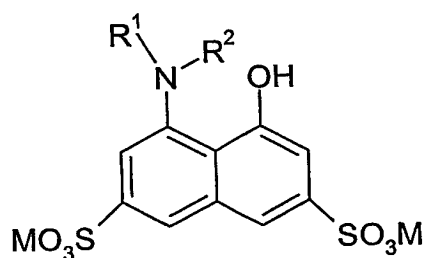
(7)

- 5 und anschließender Diazotierung des resultierenden Amino-Monoazofarbstoffes der allgemeinen Formel (8)



(8)

- 10 und Kupplung bei einem pH von 6 bis 9, auf die endständige Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (9)



(9)

gefolgt von einer anschließenden Kupferungsreaktion mit Kupfersulfat-Pentahydrat.

- 15 7. Verwendung der Farbstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, vorzugsweise Fasermaterial.
- 20 8. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, vorzugsweise Fasermaterial, bei welchem man einen oder mehrere Farbstoffe in gelöster Form auf das Material aufbringt und

den oder die Farbstoffe auf dem Material mittels Wärme oder mit Hilfe eines alkalisch wirkenden Mittels oder mittels beider Maßnahmen fixiert, dadurch gekennzeichnet, dass man als Farbstoffe mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 einsetzt.

5

9. Färbepreparation enthaltend einen Farbstoff gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/06027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09B62/44 C09B62/515 C09B62/477

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 203 505 A (BAYER AG) 3 December 1986 (1986-12-03) cited in the application examples 1-6,8-31 ---	1,3,4, 6-9
X	DE 15 44 541 A (HOECHST AG) 2 April 1970 (1970-04-02) cited in the application page 3, paragraph 2 Seite 17, 5. Beispiel von oben Seite 18, 1.,2.,7. Beispiel von oben Seite 20, 1. Beispiel von oben --- -/-	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 2003

Date of mailing of the international search report

22/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/06027

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED RELEVANT		Relevant to claim No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
X	DE 16 44 155 A (HOECHST AG) 25 March 1971 (1971-03-25) cited in the application example 1 Tabelle Seite 12, 9. Verbindung von oben Tabelle Seite 13, 5. Verbindung von oben Tabelle Seite 13, unterste Verbindung ---	1-9
X	EP 0 668 328 A (HOECHST AG) 23 August 1995 (1995-08-23) cited in the application Seite 32, Verbindung B32 ---	1-9
X	EP 0 281 898 A (BAYER AG) 14 September 1988 (1988-09-14) cited in the application Seite 12, Formel (20) example 50 page 20, line 21 - line 31 ---	1, 3, 4, 6-9
A	US 5 597 903 A (GISLER MARKUS) 28 January 1997 (1997-01-28) column 9 - column 10 Formula (C) ---	1, 4, 6-9
A	WO 00 49092 A (CLARIANT FINANCE BVI LTD ; CLARIANT INT LTD (CH)) 24 August 2000 (2000-08-24) the whole document ---	1, 4, 6-9
A	EP 0 144 704 A (BAYER AG) 19 June 1985 (1985-06-19) page 30 Verbindungsbeispiel 23 claim 5 ---	1-9
A	EP 0 128 340 A (BAYER AG) 19 December 1984 (1984-12-19) examples ---	1, 6-9
A	EP 0 084 849 A (HOECHST AG) 3 August 1983 (1983-08-03) cited in the application page 8 & DE 32 02 120 A 28 July 1983 (1983-07-28) cited in the application ---	1, 4, 6-9
A	EP 0 085 378 A (HOECHST AG) 10 August 1983 (1983-08-10) cited in the application claims ---	1, 4, 6-9

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/06027

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 040 806 A (HOECHST AG) 2 December 1981 (1981-12-02) cited in the application examples 82-92 -----	1, 4, 6-9
A	DE 40 39 866 A (SANDOZ AG) 20 June 1991 (1991-06-20) cited in the application page 2 -page 3 page 10 -page 11 -----	1, 3, 4, 6-9
A	EP 0 395 951 A (BAYER AG) 7 November 1990 (1990-11-07) cited in the application Seite 17, Formel (29) example 114 -----	1, 3, 4, 6-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/06027

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0203505	A	03-12-1986	DE 3519551 A1
			DE 3663530 D1
			EP 0203505 A1
			JP 2013776 C
			JP 7049536 B
			JP 61278568 A
DE 1544541	A	02-04-1970	DE 1644155 A1
			DE 1544541 A1
			AT 259716 B
			BE 686538 A
			CH 514660 A
			CH 482808 A
			FR 1493844 A
			GB 1157288 A
			US 3457252 A
DE 1644155	A	25-03-1971	DE 1644155 A1
			AT 259716 B
			BE 686538 A
			CH 514660 A
			CH 482808 A
			DE 1544541 A1
			FR 1493844 A
			GB 1157288 A
			US 3457252 A
EP 0668328	A	23-08-1995	DE 4405358 A1
			BR 9500672 A
			CA 2142742 A1
			CN 1114664 A
			CZ 9500440 A3
			DE 59508235 D1
			DE 59509231 D1
			DE 59509249 D1
			DE 59509250 D1
			DE 59509326 D1
			DE 59509671 D1
			DE 59509763 D1
			EP 0668328 A2
			EP 0971002 A1
			EP 0978543 A1
			EP 0978544 A1
			EP 0964034 A1
			EP 0969050 A1
			EP 0976794 A1
			EP 0982375 A1
			JP 7304986 A
			PL 307324 A1
EP 0281898	A	14-09-1988	DE 3707549 A1
			DE 3863558 D1
			EP 0281898 A2
US 5597903	A	28-01-1997	BR 9100449 A
			CH 680796 A5
			DE 4039864 A1
			ES 2027868 A6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/06027

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5597903	A	FR 2655995 A1 GB 2239025 A ,B IT 1242040 B JP 4209659 A	21-06-1991 19-06-1991 02-02-1994 31-07-1992
WO 0049092	A 24-08-2000	BR 0008275 A CN 1359412 T EP 1159353 A1 WO 0049092 A1 US 6284876 B1 ZA 200105935 A	06-11-2001 17-07-2002 05-12-2001 24-08-2000 04-09-2001 18-10-2002
EP 0144704	A 19-06-1985	DE 3340274 A1 DE 3468118 D1 EP 0144704 A2 JP 60112860 A	15-05-1985 28-01-1988 19-06-1985 19-06-1985
EP 0128340	A 19-12-1984	DE 3318146 A1 DE 3463941 D1 EP 0128340 A1 JP 59215360 A	22-11-1984 02-07-1987 19-12-1984 05-12-1984
EP 0084849	A 03-08-1983	DE 3202120 A1 BR 8300264 A CS 233744 B2 DE 3363448 D1 EP 0084849 A2 IN 157904 A1 JP 1738483 C JP 4024392 B JP 58129063 A KR 9101701 B1 US 4939243 A	28-07-1983 25-10-1983 14-03-1985 19-06-1986 03-08-1983 19-07-1986 26-02-1993 24-04-1992 01-08-1983 19-03-1991 03-07-1990
EP 0085378	A 10-08-1983	DE 3202688 A1 BR 8300407 A CS 233745 B2 DE 3362573 D1 EP 0085378 A2 IN 157497 A1 JP 1738484 C JP 4024389 B JP 58129064 A KR 9101685 B1	04-08-1983 01-11-1983 14-03-1985 24-04-1986 10-08-1983 12-04-1986 26-02-1993 24-04-1992 01-08-1983 18-03-1991
EP 0040806	A 02-12-1981	DE 3019936 A1 BR 8103211 A DE 3166134 D1 EP 0040806 A2 IN 156403 A1 IN 157990 A1 IN 158147 A1 IN 157668 A1 IN 157470 A1 JP 1733791 C JP 4016504 B JP 57018762 A US 4649193 A	03-12-1981 16-02-1982 25-10-1984 02-12-1981 20-07-1985 09-08-1986 13-09-1986 17-05-1986 05-04-1986 17-02-1993 24-03-1992 30-01-1982 10-03-1987

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06027

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4039866	A	20-06-1991	CH 681984 A5	30-06-1993
			DE 4039866 A1	20-06-1991
			ES 2027869 A6	16-06-1992
			FR 2655994 A1	21-06-1991
			GB 2239024 A ,B	19-06-1991
			HK 120296 A	19-07-1996
			IT 1242178 B	16-02-1994
			JP 2955373 B2	04-10-1999
			JP 6220348 A	09-08-1994
			US 5527886 A	18-06-1996
EP 0395951	A	07-11-1990	DE 3914628 A1	15-11-1990
			DE 59006873 D1	29-09-1994
			EP 0395951 A1	07-11-1990
			JP 2308864 A	21-12-1990
			US 5274083 A	28-12-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06027

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B62/44 C09B62/315 C09B62/477

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 203 505 A (BAYER AG) 3. Dezember 1986 (1986-12-03) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-6, 8-31 ---	1, 3, 4, 6-9
X	DE 15 44 541 A (HOECHST AG) 2. April 1970 (1970-04-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Absatz 2 Seite 17, 5. Beispiel von oben Seite 18, 1., 2., 7. Beispiel von oben Seite 20, 1. Beispiel von oben --- -/-	1-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 16 44 155 A (HOECHST AG) 25. März 1971 (1971-03-25) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 Tabelle Seite 12, 9. Verbindung von oben Tabelle Seite 13, 5. Verbindung von oben Tabelle Seite 13, unterste Verbindung ----	1-9
X	EP 0 668 328 A (HOECHST AG) 23. August 1995 (1995-08-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 32, Verbindung B32 ----	1-9
X	EP 0 281 898 A (BAYER AG) 14. September 1988 (1988-09-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 12, Formel (20) Beispiel 50 Seite 20, Zeile 21 - Zeile 31 ----	1,3,4, 6-9
A	US 5 597 903 A (GISLER MARKUS) 28. Januar 1997 (1997-01-28) Spalte 9 -Spalte 10 Formula (C) ----	1,4,6-9
A	WO 00 49092 A (CLARIANT FINANCE BVI LTD ;CLARIANT INT LTD (CH)) 24. August 2000 (2000-08-24) das ganze Dokument ----	1,4,6-9
A	EP 0 144 704 A (BAYER AG) 19. Juni 1985 (1985-06-19) Seite 30 Verbindungsbeispiel 23 Anspruch 5 ----	1-9
A	EP 0 128 340 A (BAYER AG) 19. Dezember 1984 (1984-12-19) Beispiele ----	1,6-9
A	EP 0 084 849 A (HOECHST AG) 3. August 1983 (1983-08-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 8 & DE 32 02 120 A 28. Juli 1983 (1983-07-28) in der Anmeldung erwähnt ----	1,4,6-9
A	EP 0 085 378 A (HOECHST AG) 10. August 1983 (1983-08-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ----	1,4,6-9

-/--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 040 806 A (HOECHST AG) 2. Dezember 1981 (1981-12-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 82-92 ----	1,4,6-9
A	DE 40 39 866 A (SANDOZ AG) 20. Juni 1991 (1991-06-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 2 -Seite 3 Seite 10 -Seite 11 -----	1,3,4, 6-9
A	EP 0 395 951 A (BAYER AG) 7. November 1990 (1990-11-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 17, Formel (29) Beispiel 114 -----	1,3,4, 6-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 93/06027

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0203505	A	03-12-1986	DE 3519551 A1 04-12-1986 DE 3663530 D1 29-06-1989 EP 0203505 A1 03-12-1986 JP 2013776 C 02-02-1996 JP 7049536 B 31-05-1995 JP 61278568 A 09-12-1986
DE 1544541	A	02-04-1970	DE 1644155 A1 25-03-1971 DE 1544541 A1 02-04-1970 AT 259716 B 25-01-1968 BE 686538 A 07-03-1967 CH 514660 A 31-10-1971 CH 482808 A 15-12-1969 FR 1493844 A 01-09-1967 GB 1157288 A 02-07-1969 US 3457252 A 22-07-1969
DE 1644155	A	25-03-1971	DE 1644155 A1 25-03-1971 AT 259716 B 25-01-1968 BE 686538 A 07-03-1967 CH 514660 A 31-10-1971 CH 482808 A 15-12-1969 DE 1544541 A1 02-04-1970 FR 1493844 A 01-09-1967 GB 1157288 A 02-07-1969 US 3457252 A 22-07-1969
EP 0668328	A	23-08-1995	DE 4405358 A1 24-08-1995 BR 9500672 A 24-10-1995 CA 2142742 A1 20-08-1995 CN 1114664 A 10-01-1996 CZ 9500440 A3 15-11-1995 DE 59508235 D1 08-06-2000 DE 59509231 D1 07-06-2001 DE 59509249 D1 13-06-2001 DE 59509250 D1 13-06-2001 DE 59509326 D1 12-07-2001 DE 59509671 D1 08-11-2001 DE 59509763 D1 29-11-2001 EP 0668328 A2 23-08-1995 EP 0971002 A1 12-01-2000 EP 0978543 A1 09-02-2000 EP 0978544 A1 09-02-2000 EP 0964034 A1 15-12-1999 EP 0969050 A1 05-01-2000 EP 0976794 A1 02-02-2000 EP 0982375 A1 01-03-2000 JP 7304986 A 21-11-1995 PL 307324 A1 21-08-1995
EP 0281898	A	14-09-1988	DE 3707549 A1 22-09-1988 DE 3863558 D1 14-08-1991 EP 0281898 A2 14-09-1988
US 5597903	A	28-01-1997	BR 9100449 A 22-09-1992 CH 680796 A5 13-11-1992 DE 4039864 A1 20-06-1991 ES 2027868 A6 16-06-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06027

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5597903 A		FR 2655995 A1	21-06-1991
		GB 2239025 A , B	19-06-1991
		IT 1242040 B	02-02-1994
		JP 4209659 A	31-07-1992
WO 0049092 A	24-08-2000	BR 0008275 A	06-11-2001
		CN 1359412 T	17-07-2002
		EP 1159353 A1	05-12-2001
		WO 0049092 A1	24-08-2000
		US 6284876 B1	04-09-2001
		ZA 200105935 A	18-10-2002
EP 0144704 A	19-06-1985	DE 3340274 A1	15-05-1985
		DE 3468118 D1	28-01-1988
		EP 0144704 A2	19-06-1985
		JP 60112860 A	19-06-1985
EP 0128340 A	19-12-1984	DE 3318146 A1	22-11-1984
		DE 3463941 D1	02-07-1987
		EP 0128340 A1	19-12-1984
		JP 59215360 A	05-12-1984
EP 0084849 A	03-08-1983	DE 3202120 A1	28-07-1983
		BR 8300264 A	25-10-1983
		CS 233744 B2	14-03-1985
		DE 3363448 D1	19-06-1986
		EP 0084849 A2	03-08-1983
		IN 157904 A1	19-07-1986
		JP 1738483 C	26-02-1993
		JP 4024392 B	24-04-1992
		JP 58129063 A	01-08-1983
		KR 9101701 B1	19-03-1991
		US 4939243 A	03-07-1990
EP 0085378 A	10-08-1983	DE 3202688 A1	04-08-1983
		BR 8300407 A	01-11-1983
		CS 233745 B2	14-03-1985
		DE 3362573 D1	24-04-1986
		EP 0085378 A2	10-08-1983
		IN 157497 A1	12-04-1986
		JP 1738484 C	26-02-1993
		JP 4024389 B	24-04-1992
		JP 58129064 A	01-08-1983
		KR 9101685 B1	18-03-1991
EP 0040806 A	02-12-1981	DE 3019936 A1	03-12-1981
		BR 8103211 A	16-02-1982
		DE 3166134 D1	25-10-1984
		EP 0040806 A2	02-12-1981
		IN 156403 A1	20-07-1985
		IN 157990 A1	09-08-1986
		IN 158147 A1	13-09-1986
		IN 157668 A1	17-05-1986
		IN 157470 A1	05-04-1986
		JP 1733791 C	17-02-1993
		JP 4016504 B	24-03-1992
		JP 57018762 A	30-01-1982
		US 4649193 A	10-03-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen...

PCT/EP 03/06027

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4039866	A	20-06-1991	CH 681984 A5 30-06-1993
			DE 4039866 A1 20-06-1991
			ES 2027869 A6 16-06-1992
			FR 2655994 A1 21-06-1991
			GB 2239024 A , B 19-06-1991
			HK 120296 A 19-07-1996
			IT 1242178 B 16-02-1994
			JP 2955373 B2 04-10-1999
			JP 6220348 A 09-08-1994
			US 5527886 A 18-06-1996
EP 0395951	A	07-11-1990	DE 3914628 A1 15-11-1990
			DE 59006873 D1 29-09-1994
			EP 0395951 A1 07-11-1990
			JP 2308864 A 21-12-1990
			US 5274083 A 28-12-1993